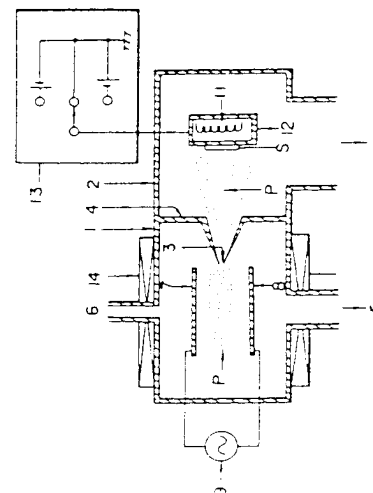


(54) METHOD AND APPARATUS FOR FORMING THIN FILM

(11) 61-261481 (A) (43) 19.11.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-101019 (22) 13.5.1985
 (71) KOMATSU LTD (72) MASAO KAKIMOTO
 (51) Int. Cl.⁴ C23C16/50, H01J37/32

PURPOSE: To improve the quality of a film in a plasma CVD method by separating a plasma generating chamber and film depositing chamber, conducting the plasma confined in the generating chamber into the film depositing chamber in which a high vacuum is maintained and forming the film on a substrate.

CONSTITUTION: The plasma generating chamber 1 and the film depositing chamber 2 are separated in the plasma CVD method. The inside of the chamber 2 is evacuated to the vacuum higher than the vacuum in the chamber 1. The plasma P is confined in the space at the center of the chamber 1 by the coaxial magnetic field generated by a coil 14 for generating the coaxial magnetic field. Part of the plasma P is introduced through a fine hole 3 into the chamber 2 where the thin film is formed on the substrate S.



(54) METHOD FOR PLATING POWDER OR GRANULE BY ELECTROLESS PLATING

(11) 61-261482 (A) (43) 19.11.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-102320 (22) 13.5.1985
 (71) OKUNO SEIYAKU KOGYO K.K. (72) YOSHIO KUBOH(1)
 (51) Int. Cl.⁴ C23C18/16

PURPOSE: To shorten the time required to pretreat powder or granules and to reduce the recovery loss by carrying out continuous pretreatment with an inversely operable filter without taking the filter medium out of the filter.

CONSTITUTION: Powder or granules of plastics, ceramics or the like are subjected to electroless plating after passing through pretreating stages such as degreasing and activating stages. Every time each of the pretreating stages is finished, the powder or granules are recovered on the filter medium of an inversely operable filter and washed with water. A treating soln. used in the following stage is then passed through the filter medium in a direction opposite to the filtration direction to separate the powder or granules adsorbed on the filter medium.

(54) ALUMINUM FIN MATERIAL FOR HEAT EXCHANGER

(11) 61-261483 (A) (43) 19.11.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-101716 (22) 14.5.1985
 (71) SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD (72) TOSHIO SUZUKI(4)
 (51) Int. Cl.⁴ C23C22/00, B32B15/08, C22C21/00, C23C28/00, F28F13/18, F28F19/02

PURPOSE: To improve the hydrophilic property, corrosion resistance and press formability of an Al plate contg. prescribed percentages of Zn, Mn, Ga and Ti by forming a specified film on the Al plate.

CONSTITUTION: A hardened film is formed on an Al plate having a chromate film contg. 3~30mg/m² Cr to obtain an Al fin material for a heat exchanger. The Al plate is composed of, by wt%, 0.04~0.1% Zn, 0.1~0.5% Mn, 0.002~0.03% Ga, 0.02~0.15% Ti and the balance Al. The hardened film has 0.03~1.5μm thickness and is made of a composition consisting of an alkali silicate and a hydrophilic high-molecular compound.

METHOD AND APPARATUS FOR FORMING THIN FILM

Patent Number: JP61261481
Publication date: 1986-11-19
Inventor(s): KAKIMOTO MASAO
Applicant(s):: KOMATSU LTD
Requested Patent: ☐ JP61261481
Application Number: JP19850101019 19850513
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C16/50 ; H01J37/32
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To improve the quality of a film in a plasma CVD method by separating a plasma generating chamber and film depositing chamber, conducting the plasma confined in the generating chamber into the film depositing chamber in which a high vacuum is maintained and forming the film on a substrate.

CONSTITUTION:The plasma generating chamber 1 and the film depositing chamber 2 are separated in the plasma CVD method. The inside of the chamber 2 is evacuated to the vacuum higher than the vacuum in the chamber 1. The plasma P is confined in the space at the center of the chamber 1 by the coaxial magnetic field generated by a coil 14 for generating the coaxial magnetic field. Part of the plasma P is introduced through a fine hole 3 into the chamber 2 where the thin film is formed on the substrate S.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A)

昭61-261481

⑧ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和61年(1986)11月19日

C 23 C 16/50
H 01 J 37/326554-4K
7129-5C

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑩ 発明の名称 薄膜形成方法および装置

⑪ 特 願 昭60-101019

⑫ 出 願 昭60(1985)5月13日

⑬ 発 明 者 楠 本 政 雄 茅ヶ崎市菱沼2-11-36 菱沼ハイフ201号
 ⑭ 出 願 人 株式会社小松製作所 東京都港区赤坂2丁目3番6号
 ⑮ 代 理 人 弁理士 木村 高久

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成方法および装置

2. 発明の概要

(1) プラズマCVD法によって基板上に薄膜形成を行なうに際し、

プラズマ発生室と着膜室とを分離すると共に、該着膜室が該プラズマ発生室よりも高真空となるように排気し、該プラズマ発生室で生成せしめられたプラズマの1部を着膜室に導き、着膜室内に配置された基板上に薄膜を形成するようにしたこととを特徴とする薄膜形成方法。

(2) 前記プラズマ発生室でプラズマを発生するに際し、プラズマ発生室で同軸電界を発生しプラズマを中央部の空間に閉じ込めるようにしたこととを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の薄膜形成方法。

(3) プラズマCVD法によって、基板上に複数層の薄膜を順次積層せしめる方法において

薄膜を形成すべき基板を着膜室内に設置し、該着膜室内を高真空に排気する工程と、

次々、別のプラズマ発生室において順次所望のガスプラズマを発生せしめて、順次前記着膜室に導き、前記基板上に複数層の薄膜を形成する工程とを含むことを特徴とする薄膜形成方法。

(4) 前記プラズマ発生室のうちの1つにおいてガスプラズマが発生せしめられる際、

他のプラズマ発生室は高真空に排気し、前記着膜室からプラズマが流入するのを防ぐようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第(3)項記載の薄膜形成方法。

(5) 前記プラズマ発生室でプラズマが発生せしめられる際、プラズマ発生室内で同軸電界を発生し、プラズマを中央部の空間に閉じ込めるようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第(3)項又は第(4)項のいずれかに記載の薄膜形成方法。

(6) 前記基板は、各プラズマ発生室から導かれ

特開即61-261481(2)

るプラズマ流に対し、常に垂直となるように逐次、移動せしめられるようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第9項又は第10項のいずれかに記載の薄膜形成方法。

(9) 前記装置は、各プラズマ発生室から導かれるプラズマ流に対し、常に垂直となるように逐次、移動せしめられるようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の薄膜形成方法。

(10) 薄膜に際し前記装置は、プラズマ中のイオンの飛来を制御すべく、電圧が印加されることを特徴とする特許請求の範囲第10項乃至第11項および第12項のいずれかに記載の薄膜形成方法。

(11) プラズマCVD法によって基板上に薄膜形成を行う装置であって、

プラズマ放電下で反応ガスを活性化しガスプラズマを発生するプラズマ発生室と

細孔を有する隔壁によって該プラズマ発生室とは分離せしめられた隔壁室とを具備、

前記プラズマ発生室によって発生したガスプラズマを隔壁室内に設置された基板上に導き薄膜を

薄膜形成装置。

(13) 前記各プラズマ発生室は、同軸磁界を発生してプラズマを中央部の空間に閉じ込めるための同軸磁界発生用コイルを含むことを特徴とする特許請求の範囲第(11)項又は第12項記載の薄膜形成装置。

(14) 前記装置は、プラズマ中のイオンの飛来を制御すべく基板上に電圧を印加するための電圧印加手段を有することを特徴とする特許請求の範囲第9項乃至第(12)項のいずれかに記載の薄膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、薄膜形成方法および装置に係り、特に、プラズマ誘起式化学的気相成長法(プラズマCVD法)に基づく薄膜形成方法および装置に関する。

〔従来の技術およびその問題点〕

プラズマCVD法は、反応ガスをプラズマ放電

形成するようにしたことを特徴とする薄膜形成装置。

(10) 前記プラズマ発生室は、同軸磁界を発生してプラズマを中央部の空間に閉じ込めるための同軸磁界発生用コイルを含むことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の薄膜形成装置。

(11) 前記プラズマ発生室は、夫々所望のガスプラズマを発生する複数のプラズマ発生室に分離されており、各プラズマ発生室は夫々独立して前記隔壁室につながる細孔を具備、

前記隔壁室に設置された基板上に、順次各プラズマ発生室で発生せしめられた各ガスプラズマを導くことにより複数層の薄膜を形成可能となるようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の薄膜形成装置。

(12) 前記装置は、

基板が各プラズマ発生室からのプラズマ流に対し常に垂直となるように、

基板を回転可能に支持する基板ホルダを有することを特徴とする特許請求の範囲第(11)項記載の

にさらすことにより活性化させて基板上に供給し、気相または基板表面での化学反応により所望の薄膜を形成する方法であり、低温下での薄膜形成が可能であることから、半導体装置特にアモルファス半導体薄膜の形成に広く用いられている方法である。

プラズマCVD法を利用した薄膜形成装置、すなわちプラズマCVD装置は、通常、第5図に示す如く、試料室101と、該試料室101内に反応ガスを導入するガス導入系102と、該試料室を真空排気する真空排気系103と、試料室101内に相対向して設置された上部電極104および下部電極105とから構成されており、これら上部電極104および下部電極105は高周波電極106に接続されている。そして膜形成に際しては、試料室101を真空排気系103によって排気しながらガス導入系102により試料室101が一定のガス圧となるように反応ガスを導入し、前記対向電極104、105間に高周波電圧を印加してプラズマ107を発生させ、ヒータ108

特開昭61-261481(3)

によって所望の温度に加熱された状態で下部電極 105 上に設置された基板 109 上に膜を析出せしめる。

このようなプラズマ CVD 装置では、プラズマを維持するために試料室内の真空度を約 10^{-2} Torr 以下にすることは不可能である。

しかしながら、一般に、膜形成時の真空度は高ければ高いほど、膜中の不純物の取り込みや結晶欠陥が少ないことがわかっており、より高品質の膜を形成するには、より高真空に保つことが望ましいとされている。

このため、反応ガスの導入に先立ち、一旦試料室を高真空（約 10^{-5} Torr）に排気する方法も提案されている。これにより、以前に比べると膜質は幾分向上しているが不十分であり、より高品質の薄膜形成が切望されている。

また、アモルファスシリコンを用いた太陽電池あるいは、光エネルギーを電気エネルギーに変換する普通の受光素子（フォトダイオード）では、応答速度を高めるため pn 接合の際に高抵抗の i

層（Intrinsic 層）を介在させたものが、近年注目を浴びている。

すなわち、光電変換層としてのアモルファスシリコン層を、ホウ素等の P 型不純物を微量に含有するアモルファスシリコン ρ 層、不純物を含有しないアモルファスシリコン i 層、リン等の n 型不純物を微量含有するアモルファスシリコン n 層とからなる 3 層構造によって形成したもので、これら 3 層の形成に際しては、わずかに不純物の含有状態の異なる 3 層を順次積層しなければならない。従って、 ρ 層積層時に隔壁や電極に付着したホウ素が、i 層積層時に不純物として膜中に取り込まれて i 層の物体に悪影響を及ぼすのを避けるため、第 6 図に示す如く、3 層分離型のプラズマ CVD 装置が用いられている。この装置は、第 6 図に示したプラズマ CVD 装置を 3 個並べ、矢々を ρ 層、i 層、 n 層専用とし、独立してガス導入、排気、プラズマ発生を行なうことができるようにすると共に、各室間に配置されているゲートバルブ 110、110' を開くことにより、基板を順次、移動でき

るようにしている。

ここで、第 6 図の装置と同一部位には同一番号を付した。102、102'、102'' は矢々、ガス導入系である。

かかる装置においても、プラズマ発生条件を良好に保つため低真空下での膜形成しかできず、高品質の膜を得ることができないという不都合があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明では、プラズマ CVD 装置において、プラズマ発生室と、加熱室（試料室）とを分離し、プラズマ発生室において発生したガスプラズマを、高真空に維持された加熱室に導き、この加熱室内で、膜形成を行なうようにしている。

〔作用〕

すなわち、プラズマ発生室は、プラズマ発生に最も良い真空度に保たれ、プラズマが生成される一方、加熱室は高真空に排気される。そして、プラズマ発生室で生成されたガスプラズマは加熱室内に導かれ、不純物を含有することなく高品質の

膜として高板上に析出せしめられる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ詳細に説明する。

〔実施例 1〕

このプラズマ CVD 装置は、第 1 図に示す如く、反応ガスをプラズマ放電にさらし、ガスプラズマを発生するプラズマ発生室 1 と、試料としての基板 8 を具えた高真空の試料室 2 とが、細孔 3 を有する隔壁 4 によって分離されており、プラズマ発生室 1 で生成されたガスプラズマが細孔 3 を通って試料室 2 に導かれ、基板 8 上に薄膜を形成せしめるように構成されている。

前記プラズマ発生室 1 は、室内を真空排気し約 $0.1 \sim 1$ Torr 程度の真空度に維持するための第 1 の真空排気系 5 と、室内に反応ガスを導入するためのガス導入系 6 と、プラズマ放電を起すべく相対向して配置された第 1 および第 2 の電極 7、8 と、高周波電源 9 とを具えている。

また、前記試料室 2 は、排気速度の大きい第 2

特開昭61-261481(4)

の真空排気系10と、基板8を適切な薄膜厚度に保ちつつ支持するヒーター11を内蔵した基板ホルダー12とを具えており、約 10^{-8} Torrの真空度を保つことができるようになっている。そして、基板ホルダー12は、直流電源13に接続されており、プラズマ中に含まれるイオンの飛来を制御すべく電圧が印加可能なように構成されている。

更に、細孔3は、プラズマ発生室におけるプラズマの発生を妨害することなく、また、生成せしめられたガスプラズマが試料室2に有効に導き出されるような位置に配設されている。

次に、このプラズマCVD装置を用いた薄膜の形成について説明する。

まず、試料としての基板8を基板ホルダー12に載置する。

次いで、第2の真空排気系を駆動し、試料室内を 10^{-8} Torrに排気する。

続いて、第1の真空系5を駆動し、一旦高真空(10^{-8} Torr)にした後、ガス導入系8を介して原料ガスを導入し、一定のガス圧(0.1~1 Torr)

また、逆に、イオンの化学活性を積極的に利用したい場合には、基板に該イオンと逆極性の電圧を印加し、該イオンの飛来を促進するようにすればよい。

更に、試料室内に引き出されたプラズマの状態は、両室の真空度と細孔の形状に応じて決まり、分子ビーム状又はクラスタービーム状となる。

(実施例2)

この装置は(実施例1)に示した装置に加えて、静電や電磁からの汚染の取り込みの問題を解決するため、閉鎖によるプラズマ閉じ込めを行なうことにより、静電や電磁に触れないようにプラズマを発生させ、その1部を高真空の試料室内に引き出して膜形成を行なおうとするもので、第2図に示す如くプラズマ発生室1の周囲に同軸線昇降用コイル14を巻回してなり、他は、(実施例1)と同様である(同一部位には同一番号を付している)。

この装置を用いた薄膜の形成に際しては、(実施例1)と同様に行なえばよい。

となるようにし、両電極7, 8間に高周波を印加してプラズマPを発生させる。

一方、試料室2では、ヒーター11の加熱により基板ホルダー12上に載置された基板を所望の温度に加熱するようにする。

このようにして、プラズマ発生室1で発生したプラズマPは、試料室との真空度の差により細孔3を通り、分子ビーム状又はクラスタービーム状となって試料室内に引き出され、基板9上に析出せしめられる。

かかる装置および昇降形成方法では、プラズマを良好な状態で効率よく発生することができると共に高真空下で薄膜形成することができるため不純物を含まない高品質の薄膜形成を行なうことが可能となる。

なお、プラズマ中に含まれるイオンが膜に損傷を与える場合には直流電源13により基板8に該イオンと同極性の電圧を印加し、該イオンの飛来を阻止するようにすれば、良好な膜の形成が可能となる。

かかる装置によれば、高真空下での膜形成が可能となる上、同軸線昇降用コイルにより、プラズマ発生室内には同軸線昇降が実現し、プラズマが中央部の空間に閉じ込められるため、プラズマ発生室の内壁あるいは電極等に、プラズマが接触することはないため極めて高品質の膜形成が可能となる。

(実施例3)

このプラズマCVD装置は、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換層を形成するための装置であり、第3図に示す如く、夫々、P層形成用、I層形成用およびN層形成用のガスプラズマを発生するための第1, 第2, および第3のプラズマ発生室1a, 1b, 1cと、試料室2とを具え、該試料室2は夫々細孔3a, 3b, 3cを有する第1, 第2および第3の隔壁4a, 4b, 4cを介して第1, 第2および第3のプラズマ発生室に接続されている。各電極の接続については(実施例1)と同様であり、各プラズマ発生室におけるガス導入系および真空排気系は省略したが、

特開明61-261481(5)

夫々独立して作動し、夫々p層、i層およびn層形成用のガスプラズマを発生できるように構成されている。また、9は、第2のプラズマ発生室のプラズマ発生用の電極7b、8bに給電するための高周波電源である。第1、第3のプラズマ発生室についても同様の構成がなされているが、図中符号は省略した。10は試料室2内を真空排気するための真空排気系、11は試料としての基板8を駆動する基板ホルダー12を加熱するヒータであり、13はイオンの飛来を制御すべく基板ホルダー12に電圧を印加する直流電源である。

この装置を用いて薄膜形成を行なうに際しては、p層、i層、n層の形成について夫々、第1、第2、および第3のプラズマ発生室を順次独立して使用し、夫々の原料ガスプラズマを生成し、細孔を介して、試料室内に導くことにより、基板8上に順次、アモルファスシリコンp層、アモルファスシリコンi層、アモルファスシリコンn層を積層せしめるようにする。

なお、例えば第1のプラズマ発生室の作動時に

直交するように、基板ホルダーが回転可能となるように構成されている。

すなわち、このプラズマCVD装置は、第4図に示す如く、断面形状の試料室2'と、この3辺に夫々第1、第2および第3の隔壁4a'、4b'、4c'を介して接続された第1、第2および第3のプラズマ発生室1a'、1b'、1c'とから構成されており、該試料室2'内には回転可能な基板ホルダー12'が配設されている。

そして第1、第2および第3のプラズマ発生室1a'、1b'、1c'の周囲には、夫々、第1、第2および第3の同軸誘導発生用コイル4a、4b、4cが巻回されており、電流によるプラズマ閉じ込めを行なうことにより、(実施例2)の場合と同様に隔壁や電極に触れないようにプラズマを発生させ、その1部が、夫々第1、第2および第3の隔壁4a'、4b'、4c'に設けられた細孔を介して試料室に順次導かれるようになっている。

各プラズマ発生室の内部構造については、(実

施例2)の第2および第3のプラズマ発生室は、第1のプラズマ発生室と同程度の真空度を維持するように制御し、ガスプラズマの流入を防止するというように、常に1つのプラズマ発生室を利用し、残る2つのプラズマ発生室は着脱室と同程度の真空度を維持するようにする。

かかる装置では、基板を搬送する必要がなく、高真空中で高品質のアモルファスシリコンp層、i層、n層が順次、作業性良く積層せしめられる。

なお、プラズマ発生室は、3個に限らず、必要に応じて、2個あるいは4個以上配設するようにしてもよく、又、アモルファスシリコン層のみならず、他の薄膜形成に適用可能であることはいうまでもない。

(実施例4)

第4図に示したプラズマCVD装置は、第3図に示したものと同様に、3個の独立したプラズマ発生室を具えたものであるが、夫々が着脱室を中心にして直交するように配設されており、試料が各プラズマ発生室からのプラズマ流に対して常に

実施例3)の場合と同様である。

そして、(実施例3)と同様に、順次、ガスプラズマが発生せしめられ、基板ホルダー12'上に搬送された基板8上に着脱されていくわけであるが、第1のプラズマ発生室においてガスプラズマが発生せしめられる時は、基板8'がa方向を向き、プラズマ流に対して垂直となるように、基板ホルダー12'が回転する。続いて、第2のプラズマ発生室においてガスプラズマが発生せしめられる時は、基板8'がb方向を向き、更に第3のプラズマ発生室においてガスプラズマが発生せしめられる時は、基板8'がc方向を向くように、基板ホルダー12'は順次回転せしめられる。

このようにして、膜厚が均一でかつ高品質の薄膜が、順次3層積層せしめられる。

この装置においては、3個のプラズマ発生室が形成されているが、3個に限定されるものではなく、各プラズマ発生室からのプラズマ流に対して基板8が垂直となるように基板ホルダーを回転可能とすることにより、均一で高品質の多層薄膜を

特開昭61-261481(8)

形成することができる。

この方法および装置は特に、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換層として、アモルファスシリコン第1層、アモルファスシリコン第2層、アモルファスシリコン第3層、アモルファスシリコン第4層を順次積層せしめる際に有効である。

〔発明の効果〕

以上説明してきたように、本発明によればプラズマ発生室と着膜室とを分離し、プラズマ発生室で生成せしめられたガスプラズマを着膜室に導き、ここで基板上に析出せしめるようにしているため、プラズマを良好な発生条件で発生せしめると共に、着膜室は高真空に保つことができ不純物を含有することのない高品質の薄膜形成を行なうことが可能となる。

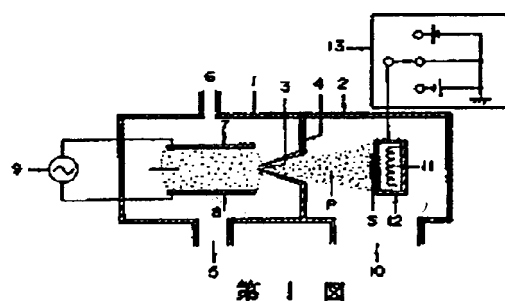
4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第4図は、夫々本発明の（実施例1）、（実施例2）、（実施例3）、（実施例4）の薄膜形成装置を示す図、第5図および第6図は、

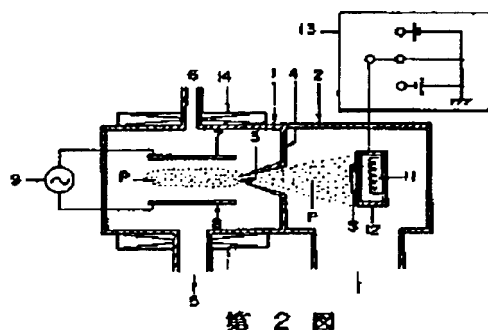
夫々、従来例の薄膜形成装置を示す図である。

101—試料室、102、102'、102''—ガス導入系、103—真空排気系、104—上部電極、105—下部電極、106—高周波電源、107—プラズマ、108—ヒータ、109—基板、110、110'—ゲートバルブ、1—プラズマ発生室、2—試料室、3—開口、4—隔壁、5—第1の真空排気系、6—ガス導入系、7、(7a, 7b, 7c)—第1の電極、8、(8a, 8b, 8c)—第2の電極、9—高周波電源、10—第2の真空排気系、11—ヒーター、12—絶縁ホルダー、13—直流電源、14、(14a, 14b, 14c)—同軸磁界発生用コイル。

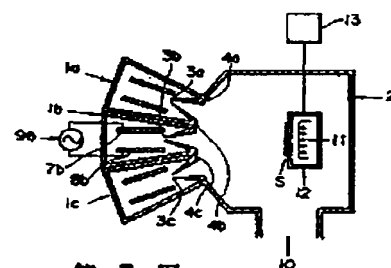
特許代理人 木村 高久



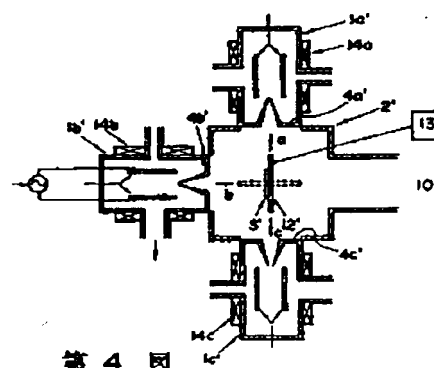
第1図



第2図

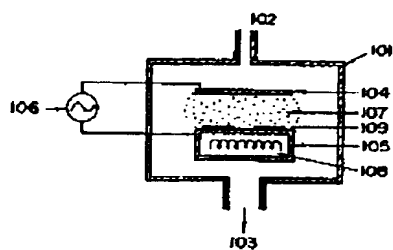


第3図

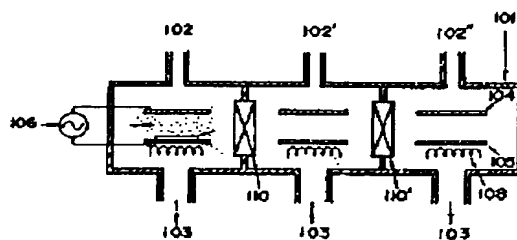


第4図

特開昭61-261481(7)



第 5 図



第 6 図